

S17021

## 結晶構造に依存したナトリウムの炭酸カルシウムへの分配と その軟 X 線吸収微細構造

### Crystal dependent sodium partitioning into calcium carbonate and its soft X-ray absorption fine structure

堀 真子<sup>a</sup>, 川畑拓海<sup>a</sup>  
Masako Hori<sup>a</sup>, Takumi Kawabata<sup>a</sup>

<sup>a</sup>大阪教育大学教育学部  
<sup>a</sup>Department of Education, Osaka Kyoiku University

e-mail: horizon@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

二枚貝の殻中のナトリウムの分配挙動を明らかにするため、方解石とアラレ石、2種類の炭酸カルシウム多形を二酸化炭素脱ガス法で合成し、局所構造解析を行った。ナトリウムの分配係数は、方解石の場合、温度が上昇するとわずかに低下したのに対し、アラレ石では温度とともに上昇した。合成試料について実施した軟 X 線吸収微細構造は、方解石・アラレ石それぞれについて、二枚貝試料とよく一致したスペクトルを示し、ナトリウムの分配挙動の違いが結晶学的な構造の違いに起因する可能性を示唆した。

Sodium is a unique element, which highly partitions into biogenic CaCO<sub>3</sub> regardless of the species. We synthesized two polymorphs of calcium carbonates, calcite and aragonite, by CO<sub>2</sub> degassing method, and analyzed Na partitioning coefficients (Kd) and local structure. As a result, Kd for calcite slightly decreased against temperature, while that for aragonite increased with temperature. Soft X-ray absorption fine structures analyzed for synthesized calcite and aragonite well match with those of bivalve shells, respectively, suggesting that Na partitioning into CaCO<sub>3</sub> depends on the crystal structure.

**Keywords:** biogenic carbonate, Na K-XANES, partitioning coefficient

#### 背景と研究目的

サンゴや有孔虫など、海洋生物が形成する炭酸塩骨格は、第四紀の海洋環境を記録する重要な地質試料である。二枚貝は、炭酸カルシウムの殻を持つが、生理学的な制御機構によって、微量元素濃度が著しく欠乏している。ナトリウムは例外的に、生物種に依らず高濃度で炭酸カルシウム中に含まれることが知られており、生理学的な制御を受けにくい元素であると考えられる。ナトリウムの取り込み過程を検証することで、ナトリウムの古海洋学的な利用の可能性を検討するとともに、二枚貝による元素の制御機構を解明する手がかりとする。

#### 実験

##### 1. 方解石の合成

- (1) 塩化ナトリウム0.47 mol/Lの食塩水500 mLに、炭酸カルシウム (0.250-0.749 g) を混合し、二酸化炭素ガス (40 L) を通液。
- (2) クールプレートで目的温度 (10°C、20°C、30°C、40°C) に水温を調整し、ろ過 (0.45 μm)。
- (3) 分取したろ液 (100 mL) を目的温度に維持しながら、スターラーで攪拌。
- (4) 生成した粉末試料を超純水で洗浄後、風乾。

##### 2. アラレ石の合成

- (5) (1) の手順で、水酸化マグネシウムをMg/Ca比が5 mol/mol になるよう添加。
- (6) 酢酸を加えてpHを中性付近に調整。

(7) 二酸化炭素の通液以降は、方解石の合成方法に順ずる。

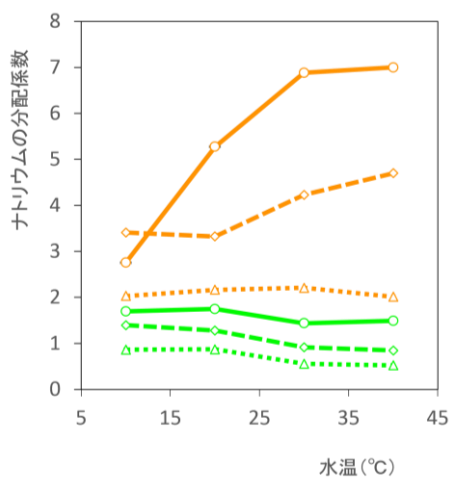
立命館大学SRセンター BL-10にて、NaのK吸収端XANES測定を行った。分光結晶はBeryl (10-10)を用い、測定モードは試料電流による部分蛍光収量法 (PFY) を用いた。

**結果、および、考察:** Fig. 1 に合成した方解石とアラレ石の分配係数を、Fig. 2 にNa-K吸収端 XANES 測定の結果を示す。方解石に対するナトリウムの分配係数は水温が上昇するとわずかに低下するが、アラレ石に対する分配係数は温度とともに上昇する。二枚貝や合成試料では、アラレ石の殻を持つものが方解石の殻を持つものに比べてナトリウム濃度が高くなることが知られており[1][2]、合成試料の分配係数はこの特徴をよく再現している。

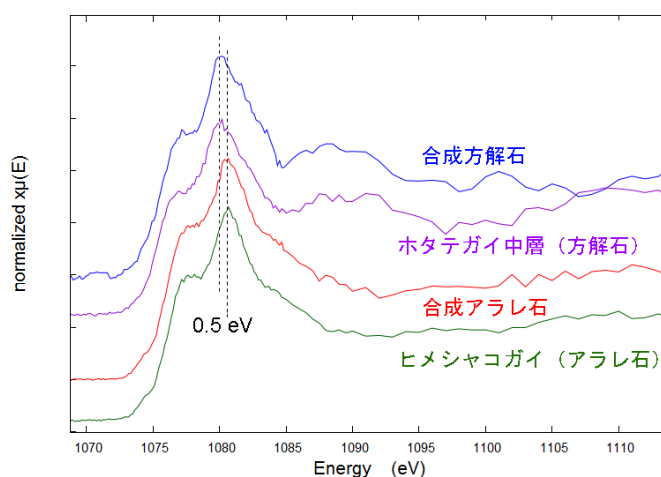
合成試料の Na の K 吸収端 XANES は、方解石の場合、第 1 ピークが 1077 eV、メインピークが 1080 eV に見られた。アラレ石も方解石とほぼ同様の波形を示したが、0.5 eV ほど高エネルギー側にシフトした。また、方解石試料では、1090 eV 付近にブロードなピークが観察されるのに対し、アラレ石では、高エネルギー側のピークはない。これらの特徴は、二枚貝試料（ホタテガイ中層とヒメシヤコガイ）も同様であり、波形の違いは炭酸カルシウムの結晶構造の違いに起因するものと考えられる。

Yoshimura ら[2] は、生物起源炭酸塩の Na の K 吸収端 XANES を測定し、ナトリウムが炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) としてカルシウムサイトを置換して取り込まれると結論した。本研究で得られたスペクトル形状は、Yoshimura らの結果とよく似ているものの、方解石・アラレ石ともに高エネルギー側にシフトしており、独自に測定した炭酸ナトリウム試薬の波形とは一致しなかった。また、スペクトル形状は、炭酸水素ナトリウムや炭酸ナトリウム・十水和物とも異なる。既報データと比較すると、方解石の場合、方ソーダ石が、アラレ石の場合には、藍方石が比較的近い波形を示す[3]。方ソーダ石と藍方石は、ともに等軸晶系を示す準長石の一種であり、それぞれ 3 つの酸素と 1 個の塩素または硫酸イオンと結合している。藍方石の Na-O 距離 (2.526Å) は方ソーダ石 (2.358Å) に比べて長く、この結合距離の違いは、アラレ石と方解石の Ca-O 距離 (それぞれ 2.411~2.655Å と 2.360Å) の差にほぼ一致する。

水和しているナトリウムイオンと水分子の結合距離は 2.40~2.43Å (25°C) [4]であるから、アラレ石におけるナトリウムの分配では、より高いエネルギーが必要とされる。アラレ石におけるナトリウムの分配係数が、水温とともに上昇するのは、熱エネルギーによって長い結合距離を達成するからかもしれない。



**Fig. 1.** Partitioning coefficients of Na between  $\text{CaCO}_3$  and solvent.



**Fig. 2.** Observed Na K-edge XANES Spectra.

**参考文献**

- [1] 太田直一、戸村健児、大森昌衛、日本化学会誌 1972 (1972) 1860.
- [2] T. Yoshimura, Y. Tamenori, A. Suzuki *et al.* *Geochim. Cosmochim. Acta* 202 (2017) 21.
- [3] D. R. Neuville, L. Cormier, A.-M. Flank *et al.* *Eur. J. Mineral.* 16 (2004) 809.
- [4] J. Mähler, and I. Persson, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 425.

**研究成果公開方法／産業への応用・展開について**

- ・本研究成果は日本地球化学会第 65 回年会で発表するほか、論文にまとめて化学系の国際専門誌に投稿する予定である。